

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 B22F 1/00, 9/20, H01F 1/059	A1	(11) 国際公開番号 WO99/33597 (43) 国際公開日 1999年7月8日 (08.07.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05846		(74) 代理人 弁理士 青山 蔦, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)
(22) 国際出願日 1998年12月24日 (24.12.98)		
(30) 優先権データ 特願平9/356409 特願平10/334679	JP JP	(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日亜化学工業株式会社 (NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒774-8601 徳島県阿南市上中町岡491番地100 Tokushima, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 河野芳之(KAWANO, Yoshiyuki)[JP/JP] 久米道也(KUME, Michiya)[JP/JP] 一ノ宮敬治(ICHINOMIYA, Keiji)[JP/JP] 〒774-8601 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内 Tokushima, (JP)		
(54) Title: Sm-Fe-N ALLOY POWDER AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF		
(54) 発明の名称 Sm-Fe-N系合金粉末及びその製造方法		
(57) Abstract A magnetic powder of an Sm-Fe-N alloy, which has a mean particle diameter of 0.5 to 10 μm , and either an average acicularity of 75 % or above or an average sphericity of 78 % or above. The powder exhibits an extremely high residual magnetization and an extremely high coercive force, since particles characterized by the above acicularity or sphericity have particle diameters approximately equal to that of the single domain particle and nearly spherical particle shapes. The powder can be produced by preparing an Sm-Fe oxide by firing a coprecipitate corresponding to the oxide, mixing the obtained oxide with metallic calcium and subjecting the mixture to reduction/diffusion and nitriding successively.		
<p>a ... iHc (COERCIVE FORCE) kOe</p>		

本発明は、S m - F e - N 系合金の磁性粉末に関し、合金粉末の平均粒径は 0.5 ~ 10 μm であり、平均針状度が 75 % 以上、または、平均円形度が 78 % 以上である。上記数値範囲の針状度または円形度で表される粒子は、単磁区粒径程度の粒子径を有し、且つ、球に近い粒子形状であるから、非常に高い残留磁化と非常に高い保磁力とが得られる。

本発明は、S m - F e - N 系合金の磁性粉末の製造法においては、共沈法により得られた沈殿物を焼成して S m - F e の酸化物を生成し、金属カルシウムを混合して、還元拡散させ、次いで窒化処理を行うことにより、上記の平均粒径と平均針状度とを備えた S m - F e - N 系合金の磁性粉末が得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E	アラブ首長国連邦	E S	スペイン	L I	リヒテンシュタイン	S G	シンガポール
A L	アルバニア	F I	フィンランド	L K	スリ・ランカ	S I	スロヴェニア
A M	アルメニア	F R	フランス	L R	リベリア	S K	スロヴァキア
A T	オーストリア	G A	ガボン	L S	レソト	S L	シエラ・レオネ
A U	オーストラリア	G B	英國	L T	リトアニア	S N	セネガル
A Z	オゼルバイジャン	G D	グルジア	L U	ルクセンブルグ	S Z	スワジ蘭ド
B A	ボスニア・ヘルツェゴビナ	G E	グルジア	L V	ラトヴィア	T D	チャード
B B	バルバドス	G H	ガーナ	M C	モナコ	T G	トーゴー
B E	ベルギー	G M	ガンビア	M D	モルドヴァ	T J	タジキスタン
B F	ブルギナ・ファソ	G N	ギニア	M G	マダガスカル	T M	トルクメニスタン
B G	ブルガリア	G W	ギニア・ビサオ	M K	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	T R	トルコ
B J R	ベナン	G R	ギリシャ	M L	共和国	T T	トリニダッド・トバゴ
B R	ブラジル	H R	クロアチア	M N	モンゴル	U A	ウクライナ
B Y	ベラルーシ	H U	ハンガリー	M R	モルタニア	U G	ウガンダ
C C A	カナダ	I D	インドネシア	M W	マラウイ	U S	米國
C C F G	中央アフリカ	I E	アイルランド	M X	メキシコ	U Z	ウズベキスタン
C C G	コンゴー	I L N	イスラエル	N E	ニジニール	V N	ヴィエトナム
C C H	イスラエル	I N	インド	N L	オランダ	Y U	ヨーロースラビア
C C I	コートジボアール	I S T	アイスランド	N O	ノールウェー	Z A	南アフリカ共和国
C C M	カメルーン	I T	イタリア	N Z	ニュージーランド	Z W	ジンバブエ
C C N	中国	J P	日本	P L	ポーランド		
C C U	キューバ	K E	ケニア	P T	ポルトガル		
C C Y	キプロス	K G G	キルギスタン	R O	ルーマニア		
C C Z	チャイコ	K P	北朝鮮	R U	ロシア		
D E E	ドイツ	K R	韓国	S D	スードン		
D K	デンマーク	K Z	カザフスタン	S E	スウェーデン		
E E	エストニア	L C	セントルシア				

明細書

S m - F e - N 系合金粉末及びその製造方法

技術分野

5 本発明は、希土類元素の S m、遷移金属の F e、及び窒素系合金粉末に係り、特に、球状の粒子形状を有する磁気特性に優れた該合金粉末に関する。

背景技術

10 希土類一遷移金属系磁性材料はその高い磁気特性の為に、フェライト等に比べて非常に高価であるにも拘わらず近年高い需要を示している。その中でも特にN d 系磁石は S m 系磁石に比べて磁気特性が高く、価格も安いことから希土類磁石の主流となっている。

15 希土類一遷移金属系磁性材料の中の R - F e 系合金を窒化させた R - F e - N 系合金が、知られている。この種の磁石は、キュリー点が 150 °C 以上にも達し、R - F e - B 系よりもさらに保磁力が高くなる可能性があること、磁気特性の温度変化が小さく安定していること、および高耐候性があることなど、優れた特性を示すことが見いだされ、開発が進められている。

20 R - F e - N 系合金は、粉末の形状で製造され、充填剤と共に所望形状に成形されてボンド磁石として利用される。この合金粉末は、異方性磁界が高いけれども、しかし、成形された磁石として高い保磁力を得るのが難しい。高い保磁力を得るためにには、磁石が微小に粉碎されるか、Znなどの金属をバインダーとする金属ボンド磁石として利用されなければならない。磁石合金の微粉碎の場合は、粒子が酸化され、粉末粒子に歪みないし残留応力を生じさせるなどの影響で、他の磁気特性、例えば、残留磁化を低下させる。また、金属によるボンドは、通常のボンド磁石に使用されるプラスチックバインディングと比較して相当高価であり、現実的な方法ではない。

25 磁性合金粉末は、固有の单磁区粒径を有し、磁性粉末の粒径をこの单磁区粒径に近づけた磁性粉末は、保磁力を最大にすることは、知られている。希土類元素一遷移金属とを含む磁性材料においては、单磁区粒径は数 μ m である。そこで、磁性材料としての合金粉末の磁気特性の向上のためには微細な粒子を製

造する方法が不可欠となる。

希土類元素—遷移金属とを含む磁性材料の製造方法に関して、希土類金属酸化物の粉末と遷移金属粉末と金属カルシウムとの混合物を不活性雰囲気中で加熱して、希土類酸化物を金属に還元しながら遷移金属中に拡散移動させて合金化するという還元拡散法が知られている（日本特許公開JP-A 61-295308号、日本特許公開JP-A 5-148517号、日本特許公開JP-A 5-279714号、及び日本特許公開JP-A 6-81010号を参照）。この還元拡散法は安価な希土類酸化物が使用されて還元と同時に合金化されるという利点を有する。この方法は、永久磁石用のSmCo₅金属間化合物又はSm-Co合金の製造では広く用いられていた。また、上記のR-Fe-N系合金粉末の製造のためにも、R-Fe合金をこの方法で還元したあと、窒化処理をして、R-Fe-N系合金磁石粉末とさせていた。

この還元拡散法においては、粒子サイズが数μm以下である希土類の酸化物を原料に使用し、還元後に得られる磁性粉末の粒子サイズは幾分小さくなつたが、单磁区粒径に相当する微細な磁性体粉末を得るにはまだ十分な方法とはいえないなかつた。理由は、原料の鉄族金属の粒径が希土類元素酸化物に比べかなり大きいことにあつた。それゆえ、従来は、この還元した粉末を窒化した後、单磁区粒子径まで微粉砕して、保磁力が出るようにしてからボンド磁石とされていたが、得られたボンド磁石は、残留磁化が低かつた。

ボンド磁石は、磁石粒子が微粒子であるときは、その充填率が低く、成形体に占める磁石粉末の割合が制限される。さらに、このボンド磁石を磁場配向させるとき、粉碎後の微粉粒子の形状がいびつであると、磁場中にて微粉粒子を磁化容易方向に整列させるのが、困難で、その整列度合い、配向度を悪化させる問題がある。

25 発明の開示

本発明の目的は、合金粉末の粒径と粒子形状の最適化を行うことにより高い磁気性能、特に、高い保磁力を有するSm-Fe-N系合金粉末を提供することである。

本発明の別の目的は、微粉砕などの機械的方法を用いることなく高い磁気性能、

特に、高い保磁力を有する Sm—Fe—N系の合金磁性粉末を製造する方法を提供することである。

本発明は、Sm—Fe—N系合金粒子を単磁区粒子径又はその近傍の粒子径に微細化し、同時に、その粒子の形状を球状に近づけることにより、ボンド磁石を5
磁場中にて磁化する際に、微粉粒子を磁化容易方向の配向度を高めて、ボンド磁石における保磁力を高めるものである。

特に、本発明のSm—Fe—N系磁性粉末において、合金粉末として、0.5
～10 μmの範囲の平均粒径に規定される。さらに、磁性粉末は、球状粒子への10
近似として75%以上の平均針状度を有するものと規定される。本明細書において、平均針状度は、次のように定義された各粒子の針状度の平均値が採用される。

$$\text{針状度} = (b/a) \times 100$$

ここに、aは粒子の最長径で、bは、該粒子の最長径aに垂直な最大径である。
特に、aとbは、平面上の投影された粒子画像における粒子の最長径とこれに垂直な最大径が、それぞれ採用される。

15
本発明のSm—Fe—N系磁性粉末は、上記の0.5～10 μmの範囲の平均粒径とともに、球状粒子の尺度として、78%以上の平均円形度を有するものとされる。ここに平均円形度は、次のように定義された各粒子についての円形度の平均値であり、

$$\text{円形度} = (4\pi S/L^2) \times 100$$

20
SとLは、平面上の投影された粒子画像において測定され粒子投影面積とその粒子像輪郭の周囲長とをそれぞれ示す。

本発明のSm—Fe—N系磁性粉末の製造方法は、金属酸化物の還元拡散と窒化法の組み合わせによる製造方法を利用し、Sm—Fe系合金のための出発原料中のFe源の半分以上又は全部を酸化鉄とし、酸化鉄とサマリウム酸化物との混合物をCaなどの金属還元剤により還元される。これにより、球状に近い形状分布を有する合金粒子が得られる。合金粒子の窒化後の磁性粉末は、球若しくは球に類似する形状であるので、樹脂ボンド中の磁化の際の磁場方向に対する粒子の回転を容易にする。これは、各磁性粒子の磁場方向への配向頻度を高め、ボンド磁石における磁性粒子の磁化を容易とする。

本発明は、還元拡散法において、還元粒子の寸法が、原料粒子の粒度に大きく依存することを利用して、出発原料粒子に、微細な粒子を有する酸化物粉末を採用する。

このために、好ましくは、本発明は、共沈法からの酸化鉄とサマリウム酸化物との混合された酸化物粒子を出発原料にすることができる。即ち、酸化鉄とサマリウム酸化物との混合物は、FeとSmを共存する溶液から共沈法により沈殿物を得て、これを焼成その他の方法で分解酸化させて生成した酸化物が利用される。本発明は、共沈法と焼成はFeとSmとの混合の程度が高く、極めて微小な球状の酸化物粒子を供給するので、還元拡散された磁性粉末は、原料酸化物粒子程度の大きさと針状度を獲得することができる。

本発明の方法には、さらに、共沈法からの酸化物を部分的に予備的還元することを含み、予備還元された原料粉末を、上記のように、Caなどの金属還元剤による還元拡散するのを容易にすることができます。予備還元には、水素などのガス還元が利用され、結果の混合物は、酸化物の一部を還元し、金属鉄と酸化鉄とサマリウム酸化物を含み、還元拡散に供される。

図面の簡単な説明

本発明の詳細は、添付図面を参照しながら、以下に説明する。

図1は、粒子の投影画像から粒子の針状度を計算するための例示の模式図を示す。

図2は、粒子の投影画像から粒子の円形度を計算するための例示の模式図を示す。

図3は、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 合金粉末の保磁力と平均粒径の関係のグラフを示す。

図4は、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 合金粉末の残留磁化と平均針状度の関係のグラフを示す。

図5は、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 合金粉末の保磁力と平均針状度の関係のグラフを示す。

図6は、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 合金粉末の残留磁化と平均円形度の関係を示す特性図である。

図7は、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 合金粉末の保磁力と平均円形度の関係を示す図であ

る。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、 $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁性粉は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の組成を中心とする合金粉末が使用される。特に、合金粉末は、 Sm を2原子に対して Fe を15～20原子と N を1～4原子の化合物組成を有する窒化物が利用される。

本発明の $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁性粉は、0.5～10 μm の範囲の平均粒径を有する合金粉末が利用される。好ましい平均粒径の範囲は、0.5 μm ～4 μm の範囲であり、特に、平均粒径範囲は、保磁力を高めるために、0.6 μm ～3.5 μm であり、最も好ましい平均粒径範囲は、保磁力を一層高めるため、0.7 μm ～3 μm の範囲が特に好ましい。

図3は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 組成の磁性粉末について、粒子形状がほぼ球である（平均針状度が95%以上）球状の磁性粉末の平均粒径（Da）と、このような粉末粒子を樹脂と共に混合して形成したボンド磁石の保磁力の関係を示している。ここに示した合金粒子の平均粒径は、フィッシャーサブシーブサイザーを用いて、空気透過法により粉末の比表面積が測定され、これから一次粒子の粒径の平均値を求め、これを合金粒子の粒径とした。平均粒径の異なる多数のサンプルから形成されたボンド磁石の磁気測定がなされ、平均粒径と平均保磁力のデータが、図3にプロットされた。

図3から、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系粒子は、平均粒径が、1～2 μm 付近で最も保磁力が高くなり、この例では、19 kOeの値を示している。この粒径範囲が、保磁力を最も高くするのは、この粒径がこの合金の粒子の単磁区粒径にはほぼ近似していることによる。

平均粒径がこの範囲よりも小さくなつても、大きくなつても、保磁力は急に低下する。平均粒径が0.7 μm 付近で保磁力は17 kOe、0.6 μm 付近で15 kOe、及び、0.5 μm 付近で10 kOe程度の保磁力を示す。他方、平均粒径が4 μm で、約10 kOeである。10 μm に大きくなると、保磁力は1 kOe以下まで低下する。

従つて、保磁力について比較的実用性がある磁石の球状粒子の粒径の範囲は、保磁力が10 kOe程度より高くなる0.5 μm ～4 μm の範囲であり、好まし

い平均粒径範囲は保磁力が 15 kOe 程度より高くなる 0.6 μm ~ 3.5 μm であり、最も好ましい平均粒径範囲は保磁力が 17 kOe より高くなる 0.7 μm ~ 3 μm である。

さらに、本発明において、磁性粉末は、球状粒子への近似として 75 % 以上の平均針状度を有するものが利用される。

本明細書において、平均針状度は、次のように定義された各粒子の針状度の平均値が採用される。本発明において、針状度は、各粒子について次の関係から求められる。

$$\text{針状度} = (b/a) \times 100 \quad (\%)$$

ここに、a は粒子の最長径で、b は、該粒子の a に垂直な最大径である。特に、a と b は、平面上の投影された粒子画像における粒子の最長径とこれに垂直な最大径が、それぞれ採用される。このようにして測定される平均針状度は、平均的な粒子形状が、球体との近さ或いは隔たりを表すものである。

平均針状度は、コンピュータによる図形解析の技術を用いて、迅速に且つ低額に行うことができる。平均針状度は、次のようにして測定されのが好ましい。測定のために、先ず合金粒子を薄く広げるよう測定試料が作製される。この試料は、できるだけ粒子が重ならないように薄く広げる。測定試料は、倍率 4000 倍の SEM で粒子像の写真をとり、その粒子画像のデータがスキャナーでコンピュータに入力され、各粒子について形状を示す画像が抽出され、100 個の粒子像データを選ぶ。そして、各々の粒子像についてコンピュータにより粒子像の最長径 a とこの最長径 a に垂直な最大径 b とが求められる。図 1 は、ある粒子 1 の画像の最長径 a と垂直な最大径 b の測定を例示している。上式に従い各粒子毎の針状度を算出し、100 個の平均をとり、平均針状度とする。このように測定された平均針状度は、その値が 100 % に近付くほど球形に近くなることを示す。

図 4において、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系粒子について、平均粒径が約 1.5 μm である種々の平均針状度の合金粉末について、数多くのデータをプロットして、ボンド磁石の残留磁化と平均針状度の関係を示している。この図はその典型的データであり、実際にはあるはずのある程度のばらつきの幅を、図示していない。

この図から、平均針状度が 70 %以下では、残留磁化は 87 emu/g でほぼ一定であるが、75 %を超える平均針状度は、89 emu/g になるように残留磁化を改善することが判る。さらに、平均針状度が 80 %であるとき残留磁化は 102 emu/g であり、平均針状度が 85 %で 125 emu/g、平均針状度

5 が 90 %で 133 emu/g、平均針状度が 95 %で 138 emu/g である。

このように、磁性粒子が球形に近付くに従い、残留磁化が大幅に改善される。これらの結果より、平均針状度の増加の効果が残留磁化の増加に影響するのは 7 5 %以上であり、好ましい平均針状度は 80 %以上であり、より好ましいのは 8 5 %以上であり、最も好ましいのは 90 %以上である。

10 平均粒径が 1.5 μm である種々の水準の平均針状度の合金粉末について、数多くのデータに基づき保磁力と平均針状度の関係について図 5 に示されている。

この図は、その典型的データであり、実際にはある程度の幅を持つ。平均針状度が 70 %以下では、保磁力は 5.8 kOe 以下であるが、75 %を超えると、8.2 kOe と保磁力の改善がみられる。平均針状度が 80 %で保磁力 12.8 kOe、85 %で 15.2 kOe、90 %で 17.3 kOe、及び 95 %で 18.6 kOe となり、粒子が球形に近付くに従い、保磁力が大幅に改善される。これらの結果より、平均針状度の増加の効果が保磁力の増加に影響するのは 75 %以上であり、好ましい平均針状度は 80 %以上であり、より好ましいのは 85 %以上であり、最も好ましいのは 90 %以上である。

15 20 本発明においては、また、磁性粉末の粒子が、Sm-Fe-N 系合金粉末であつて、合金粉末の平均粒径は 0.5 ~ 10 μm の範囲であり、以下の式の粒子数平均値で示される平均円形度が 78 %以上とする。

$$\text{円形度} = (4\pi S / L^2) \times 100\%$$

S は、粒子の平面への投影画像の面積であり、L はこの平面上に投影された同じ粒子画像の周長である。

25 平均円形度は、次のようにして計算される。先ず、測定のため測定試料は、倍率 4000 倍の SEM で粒子像の写真をとり、その粒子画像のデータがスキャナードコンピュータに入力され、各粒子について形状を示す画像の分離抽出を行い、100 個の粒子像データを取り込む。そして、各々の粒子像についてコンピュー

タ画像解析により、粒子像の面積Sと周長Lとを求める。図2に例示するように、細長い粒子1の投影画像から、粒子画像の面積Sとその周囲の長さLを求め、上式の $(4\pi S/L^2) \times 100$ を求める。上式に従い、例えば、100粒子について、粒子1個毎の円形度を算出し、100粒子についての平均を探り、平均円形度とする。円形度は、100%に近づくほど断面円形になる。

平均粒径が1.5 μmである種々の水準の平均円形度の合金粉末について、数多くのデータに基づき残留磁化と平均円形度の関係について図6にプロットされている。この図はその典型的データであり、実際にはある程度の幅を持つ。平均円形度が70%以下では、残留磁化は87emu/g以下であるが、78%を超えると、89emu/gと残留磁化の改善がみられる。平均円形度が80%で94emu/g、平均円形度が85%で115emu/g、平均円形度が90%以上で140emu/gと、球形に近付くに従い残留磁化が大幅に改善される。これらの結果より、平均円形度の増加の効果が残留磁化の増加に影響するのは78%以上であり、好ましい平均円形度は80%以上であり、より好ましいのは85%以上であり、最も好ましいのは90%以上である。

Sm₂Fe₁₇N₃系の磁性粉末が、平均粒径1.5 μmで、種々の水準の平均円形度を有する合金粉末に関して、数多くのデータに基づき保磁力と平均円形度の関係について図7に示されている。この図は、その典型的データであり、実際にはある程度の幅を持つ。保磁力については、この図より、平均針状度が70%以下では、保磁力は5.8kOeで一定であるが、78%を超えると、8.2kOeと保磁力の改善がみられる。平均円形度が80%で保磁力10.8kOe、85%で15.5、90%で18.4kOe、95%で20.0kOeと球形に近付くに従い、保磁力が大幅に改善される。

これらの結果より、平均円形度の増加の効果が保磁力の増加に影響るのは78%以上であり、好ましい平均円形度は80%以上であり、より好ましいのは85%以上であり、最も好ましいのは90%以上である。

この平均針状度は粒子の巨視的な形状を評価するものであり、粒子投影図が円状か楕円状か、また、粒子が凝集しているかを見ることができる。平均針状度が低いときは、多くの粒子は、長円又は括れを有する長い粒子を多く含むことを示

する。粒子が楕円状ある場合には、保磁力の低下を招く。さらに単磁区粒子になれば、残留磁化も低下してしまう。特に、2個以上の粒子が凝集している場合、そのネック部に逆磁区が発生しやすくなる。

5 また、磁石粉末からボンド磁石を形成するとき、粒子が球状でない場合、充填率が上がらない、磁場配向性を悪化させるなどの問題が生じる。

平均円形度は粒子の微視的な形状を平均的に評価するものであり、粒子表面に突起物、凹凸、微小粒子の付着がないか判断することができる。粒子表面の突起物や凹凸部分には逆磁区が発生しやすく、保磁力低下の原因となりうる。さらに表面に微小な粒子の付着があれば単磁区粒子にならず残留磁化も低下してしまう。

10 また磁石粉末をボンド磁石とする際、粒子表面に突起物や凹凸があると粒子同士が競合、粒子に応力がかかりやすくなる。このため保磁力の低下、充填率が上がらない、などの問題が生じる。

それゆえ、本発明においては、平均針状度及び／又は平均円形度とを測定することによって粒子の巨視的、微視的な形状を数値化でき、数値化された粒子形状と磁気特性との関係を把握することができる。したがって、粒子形状を平均針状度及び／又は平均円形度として測定することにより、その粒子群のボンド磁石としての磁気的特性を予測することができる。

そこで、本発明の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 合金の磁性粉末は、好ましくは、平均粒径が $0.6 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲であり、平均針状度が、80%以上である球状粒子と 20 することができ、これにより、12.5 kOe 以上の保磁力と 100 emu/g 以上の残留磁化を得る。

さらに、本発明の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 合金の磁性粉末は、平均粒径が $0.7 \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲であり、平均針状度が、85%以上の球状粒子とすることができます、15 15 kOe 以上の保磁力と、 125 emu/g 以上の残留磁化を得る。

25 最も好ましい範囲として、本発明の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 合金の球状粒子は、平均粒径が $0.7 \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲であり、平均針状度が、90%以上とすることで、保磁力は 17 kOe 以上、残留磁化は 130 emu/g 以上とすることができます。

このように、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 合金粉末の磁気特性はその平均粒径、粒子の形状に大きく依存することが分かる。 $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁性粉末を製造する方法に

は、日本特許公開JP-A 6-151127号には、原料となる鉄粉としてカルボニル鉄粉を使用し、希土類元素の還元に用いる還元拡散法の温度を650～880°Cの範囲とすることにより得られるSm-Fe系粒子の粉末を開示している。しかし、この方法は、粒子に丸みはあるものの、粒子の独立性ないし分離性が悪く、括れのあるひょうたん形、双子合体形の粒子が生じるため、平均針状度を測定すると、平均針状度70%未満の粒子しか得られない。また、粒子径は使用するカルボニル鉄粉の粒径に大きく依存するため、粒径のコントロールは思うようにできない。単磁区粒径程度の合金粉末を得るためにには、どうしても粉末を粉碎せざるを得ない。

粒子が球形状である粉末が得られるという点では、成分元素を溶融した溶湯をガスアトマイズすることにより、球状の合金粉末が得られることは知られている（例えば、日本特許公告JP-B 7-50648を参照）。しかしながら、その平均粒径は单磁区粒子径よりも10倍以上も大きく、充填率や磁場配向に関しては問題がないものの、粒子が大きすぎて多磁区構造となるから、保磁力が著しく低くなる。

上記した球状のSm₂Fe₁₇N₃系合金粉末を得るための好ましい製造方法について以下に説明する。

先ず、本発明の合金粉末の製造方法は、出発原料にSmとFeとの酸化物とし、SmとFeとの酸化物を金属還元剤により還元拡散し、窒化する工程から成る。SmとFeとの酸化物を調製する方法には、共沈法が採用される。

共沈法と還元拡散とを利用する製造方法においては、SmとFeとを酸に溶解し、その水溶液中でSm及びFeイオンを含む不溶性の塩又は水酸化物などの沈殿物を生成する物質を反応させ、Sm化合物とFe化合物を共沈させること、次いで、該沈殿物を焼成して金属酸化物とすること、得られた金属酸化物を還元することから成る工程を採用することができる。

また、本発明の製造方法において、上記のSmとFeの沈殿物には、均質な粒子中構成元素の分布と、シャープな粒度分布と、球状の粒子形状を有する共沈による沈殿物粒子からなる沈殿物が利用される。その方法は、この沈殿物を焼成して金属酸化物を得て、該金属酸化物を還元雰囲気で加熱する工程を含む。

この製造方法の中で、特に沈殿物粒子を得る工程が最も重要である。沈殿物粒子の形状がそのまま、それを酸化した金属酸化物と、及びそれを還元した合金粉末の粒径及び粒子形状に継承されるからである。従って、沈殿物粒子の形状をできる限り球形に近づけることが重要となる。

5 上述した本発明の合金粉末粒子を得るために、沈殿物粒子は外観がほぼ球形をしており、平均粒径は0.05～20μmであり、全粒子径が0.1～20μmの範囲にある粒子径と粒度分布を有する沈殿物粒子とすることが好ましい。

10 このような沈殿物粒子を得るには、構成成分の陽イオンであるSm及びFeは、水中で均一に混合する。これら金属元素を共通に溶解するために、好ましい酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸があり、上述の金属イオンを高濃度に溶解することができる。また、これらSm、Feの塩化物、硫酸塩、硝酸塩を水に溶解することができる。

15 また、溶解液は水溶液だけに限らず、非水溶液でもよい。例えば、金属アルコキシド等の形の有機金属を有機溶媒、例えば、アルコール、アセトン、シクロヘキサン、テトラハイドロフラン等の有機溶媒に溶解した溶液であってもよい。

上記したSm、Feイオンを溶解した溶液には、これらイオンと不溶性の塩を生成する物質が添加される。この物質には、水酸化物イオン、炭酸イオン、蔥酸イオン等の陰イオン（非金属イオン）が好ましく使用することができる。これらのイオンを供給することができる物質の溶液なら使用することができる。例えば、20 水酸化物イオンを供給する物質としてアンモニア、水酸化ナトリウムがある。炭酸イオンを供給する物質として、重炭酸アンモニウム、重炭酸ソーダがある。蔥酸イオンを供給するものとしては、蔥酸が使用可能である。

25 金属アルコキシドを有機溶媒に溶解した非水溶液には、水が添加されて、金属水酸化物を沈殿させることができる。これ以外にも、金属イオンと反応して不溶性の塩を生成する物質なら本発明に適用可能である。特に、不溶性水酸化物を生成する方法として、ゾルゲル法が好ましく使用することができる。

2種類の金属イオンと非金属イオンとの反応を制御することにより、沈殿物粒子内の均質な金属元素の分布と、シャープな粒度分布と、丸く整った粒子形状を有する理想的な合金粉末原料を得ることができる。このような原料の使用は、最

終製品である合金粉末（磁性材料）の磁気特性を向上させる。この沈殿反応の制御は、金属イオンと非金属イオンの供給速度、反応温度、反応液濃度、反応液の攪拌状態、反応時の pH 等を適当に設定することにより、行うことができる。これらの条件は、まず、沈殿物の収率を最良にするように選定され、沈殿物粒子の单一性（粒子形状）とシャープな沈殿物粒子の粒度分布とを確保するように、顕微鏡観察により決定される。また、原料として、どのような化学種を選択し、どのような共沈反応を適用するかに依存して、沈殿物の形態は大きく変化する。この沈殿工程の条件によって、最終の磁性材料としての合金粉末の粒子形状と粒度分布とがおよそ決定される。前述したように、粒子の形状は、磁性材料の磁気的性質に密接に反映される点で、この沈殿反応の制御は非常に重要となる。このようにして得られる沈殿物粒子中には Sm と Fe が十分に混合された状態で存在することができる。

本発明において、通常、沈殿物は、焼成に先立って、溶媒が除去されるのがよい。この溶媒除去の工程において十分に溶媒を除去しておくと、焼成が容易であるからである。また、溶媒が沈殿物が高温度にした溶媒への溶解度が大きくなる性質を有する場合には、沈殿物粒子が溶媒中に部分的に溶解して、多数の粒子が凝集しやすく、その結果、中心粒径を高め、粒径分布を広がらせるように影響を及ぼすから、特に十分に溶媒を除去しておくのがよい。

沈殿物の焼成時は、金属イオンと非金属イオンからなる不溶性の塩が加熱され、その結果、非金属イオンが分解されて金属酸化物が残される。従って、この焼成は酸素リッチな条件で、即ち、酸化性雰囲気で、なされることが好ましい。また、非金属イオンには、酸素を含むものを選択することが好ましい。そのようなものには、水酸、重炭酸、磷酸、クエン酸のイオン等がある。

逆に硫化物イオン等は、これら金属を共通して沈殿させるが、高温でなければ、硫化物はその酸化が困難であるから、適当ではない。また、磷酸、硼酸、珪酸のイオンも、希土類元素イオン、遷移金属イオンと不溶性の塩を生成するが、それぞれ磷酸塩、硼酸塩、珪酸塩は、後の焼成で容易に酸化物を生成するものではなく、本発明に適用するのは困難である。

従って、本発明において、沈殿反応に好ましく適用することができる非金属イ

オンは、上記の水酸、炭酸、蔥酸のイオンの他には、加熱すると容易に燃焼する不溶性の有機塩である。

不溶性の有機塩は、例えば、アルコキシドのように加水分解して水酸化物を生成するような場合は、一旦水酸化物として後それを加熱することが好ましい。

この焼成の要点は非金属イオンを分解して金属酸化物を得ることであるから、焼成温度もそのような分解反応が起こる温度以上の温度で焼成する。従って、焼成温度は金属イオンの種類、非金属イオンの種類に応じて変化するが、800～1300°Cの温度で数時間焼成するのが適当であり、より好ましくは900～1100°Cの範囲で焼成する。この場合、焼成の雰囲気は空气中または酸化性とする。焼成炉に、送風機等を用いて空気を十分に供給するか、酸素を炉内に導入するのが好ましい。

この焼成により、粒子内に希土類元素と遷移金属元素の微視的な混合がなされた金属酸化物を得ることができる。この酸化物粒子は上記した沈殿物粒子の形状分布をそのまま継承した粒子性能が極めて良好な酸化物である。

金属酸化物から合金粉末を得るには、還元拡散反応が適用する。この場合、金属酸化物は、Smの酸化物とFeの酸化物である。酸化鉄の金属への還元には、H₂、CO、及びCH₄などの炭化水素による還元が可能であり、鉄の還元は、これら還元性ガスを炉内に導入し還元雰囲気を形成して加熱することで十分可能である。還元温度は300～900°Cの範囲に設定される。この範囲よりも低温では遷移金属酸化物の還元は起こりにくく、この範囲より高温では、還元は起こるが、酸化物粒子が高温により粒子成長と偏析を起こし、所望の粒子径から逸脱してしまうからである。従って、還元温度は400～800°Cの範囲がより好ましい。

また、上述した共沈法以外に、構成元素の酸化物微粒子を十分に混合する別の方法も適用することもできる。すなわち、平均粒径が5μm未満であるSm₂O₃と、平均粒径が2μm未満の鉄酸化物を混合し、これを一旦還元性ガス中で300～900°Cの温度で加熱して鉄酸化物を金属鉄に還元する方法である。

この方法は共沈法によるほどSmとFeの混合の均質性は高くないが、出発原料に従来の如く、金属鉄を使用した場合に比べると、かなり均一な混合を行うこ

とができる。その理由は次の通りである。

(1) 金属鉄と酸化サマリウムを出発原料とする場合、混合レベルを向上させるには、前提として平均粒径 $10 \mu m$ 以下の金属鉄粉末を使用する必要があり、この要件を満たすのは、カルボニル鉄粉末である。ところが工業的に得られるカルボニル鉄粉末は、最小でも平均粒径が $4 \mu m$ 程度である。ところが一般的な $S m_2 O_3$ 粉末の平均粒径は $1 \mu m$ 前後であり、カルボニル鉄粉の 4 分の 1 (体積では $1/64$) である。こうした状況下で均一な混合は困難である。

(2) カルボニル鉄粉末は真球状の外観を持ち、しかも表面が平滑なので流動性が良いが、 $S m_2 O_3$ 粉末は不定形状の外観を持ち比較的流動性が悪い。また、カルボニル鉄粉の嵩密度は 3 から 4 であるのに対し、 $S m_2 O_3$ 粉末は 0.9 と比較的小さい。従って両粉末を機械的に混合しようとしても満足すべき結果を得られない。

(3) 他方、酸化物粉末同士を混合する場合は、粒子径、流動性、見かけ比重とも同程度の原料を工業的に調達することが可能なので、比較的均一な混合が可能である。

本発明においては、原料として酸化物同士を混合して得た混合物が、一旦還元性ガス中で、還元され、それによって、上述の共沈法の場合と同様、金属 Ca あるいは水素化 Ca による還元拡散工程に供することができる。

金属酸化物の中の Sm の酸化物は、上記した還元性ガス雰囲気下の加熱では還元できない。対象の Sm よりも、処理温度で、酸化物の生成自由エネルギーのより小さい (言いかえれば、生成自由エネルギーが負でその絶対値がより大きい) 金属を混合して加熱することで可能となる。このような還元性金属は、例えば、アルカリ金属の Li、Na、K、Rb 及び Cs があり、アルカリ土類金属の Mg、Ca、Sr 及び Ba がある。このような還元力の大きい該金属酸化物に混合して不活性ガス中で加熱することで、粒子中の希土類金属酸化物を金属に還元することができる。取り扱いの安全性及びコストの点から金属カルシウム若しくはその水素化物の使用が最も好適である。

還元剤としてアルカリ金属、アルカリ土類金属を利用する還元拡散法においては、前述の如く、還元性ガスによる還元で得られた微細な金属 Fe の粉末とサマ

リウム酸化物との混合物に、金属カルシウム、或いは水素化カルシウムが添加され、不活性ガス雰囲気もしくは真空中で加熱することにより、サマリウム酸化物をアルカリ金属、アルカリ土類金属の融体もしくはその蒸気と接触させ、金属サマリウムに還元する。この還元反応により、SmとFeの合金粉末をブロック状で得ることができる。

5

前記したアルカリ金属、アルカリ土類金属の還元剤は、粒状または粉末状の形で使用されるが、特にコストの点から粒度4メッシュ以下の粒状金属カルシウムが好適である。これらの還元剤は、反応当量（希土類酸化物を還元するのに必要な化学量論量であり、遷移金属を酸化物の形で使用した場合には、これを還元するに必要な分を含む）の1.1～3.0倍量、好ましくは1.5～2.0倍量の割合で使用される。

10

この還元剤による還元は、酸化鉄を還元することも可能である。それで、鉄酸化物を還元性ガスによる予備還元をせずに、直接にCaの還元剤による還元を実施することもできる。この場合は、還元拡散によるサマリウムの還元の前には酸化鉄の大半を予備還元して金属化しておくことが好ましい。もし、合金組成に必要な所要量の鉄酸化物全量をCa還元すると、Caの還元の必要量が過多となり、Caによる還元反応時の発熱により高温になり、粒子が粗大化するのみならず、最悪の場合は爆発的な反応により生成物が炉内に飛散する惧れがある。従って、還元拡散工程前の鉄酸化物の酸素の除去率は40%以上（金属鉄への予備還元率が40%以上）することが望ましい。鉄酸化物中60%を越える残留酸素を次のCa還元工程で除去するにはCa還元剤が大量に必要となり不経済であるばかりでなく、合金粉末粒子の形状も分散した整った形のものが得られなくなるからである。ここで酸素の除去率とは、遷移金属の酸化物中に存在する酸素全量に対する還元除去した酸素量の百分率である。

15

20

本発明においては、還元剤とともに、必要に応じて崩壊促進剤を使用することができる。この崩壊促進剤は、後述する湿式処理に際して、ブロック状の生成物の崩壊と合金粒子の分散を促進させるために適宜使用される。崩壊促進剤には、例えば、日本特許公開JP-A 63-105909に開示されている塩化カルシウム等のアルカリ土類金属塩、及び酸化カルシウムがある。これらの崩壊促進剤

25

は、希土類源として使用される希土類酸化物当り1～30重量%、特に5～30重量%の割合で使用される。

本発明においては、上述した原料粉末と還元剤、及び必要により使用される崩壊促進剤とを混合し、混合物は、反応炉に装入し、該混合物を窒素以外の不活性雰囲気、例えばアルゴンガスに置換し、加熱を行うことにより還元される。また還元のために行われる加熱温度は700～1200°C、特に800～1100°Cの範囲とすることが好適であり、加熱処理時間は特に制約されないが、還元反応を均一に行うためには、通常、10分～10時間の範囲の時間で行うことができ、10分～2時間の範囲で行うのがより好ましい。この還元反応により多孔質のブロック状のSm-Fe系合金が得られる。

Sm-Fe系合金からSm-Fe-N系合金粉末を得るには、同じSm-Fe系合金を同じ炉の中で引き続き窒素ガス、を導入することで窒化することができる。窒素ガスに代えて、加熱により分解して窒素を供給しうる化合物ガス、例えばアンモニアも利用される。先の還元拡散工程ではSm-Fe合金が塊状で且つ多孔質であるから、粉碎を行うことなく。同じ炉内で、直ちに窒素雰囲気に調製すれば、熱処理を行うことができる。この操作により、Sm-Fe合金は均一に窒化され、Sm-Fe-N合金を得る。

この窒化処理は、上記還元のための加熱温度領域から降温させて、300～600°C、特に400～550°Cの温度とし、この温度範囲で雰囲気を窒素雰囲気に置換することにより行われる。この窒化処理温度が300°C未満であると、前記工程で得られた反応生成物であるSm-Fe系合金中の窒素の拡散が不十分となり、窒化を均一且つ有効に行なうことが困難となる。さらに窒化温度が600°Cを超えると、Sm-Fe系合金は、希土類窒化物と、金属鉄α-Feとに分解されるため、得られる合金粉末の磁気特性が著しく低下するという不都合を生じる。上記熱処理時間は、窒化が十分に均一に行われる程度に設定されるが、一般にこの時間は、4～12時間程度がよい。

窒化工程の反応生成物は、副生するCaN、CaO、未反応の過剰カルシウム及び生成合金粉末の混合物であって、これらが複合した焼結ブロックである。従って、次にこの生成混合物を冷却水中に投入して、CaN、CaO及び金属カル

シウムを $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として合金粉末から分離する。さらに残留する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、合金粉末を酢酸或いは塩酸で洗浄して除去される。生成物の多孔質の塊状の Sm-Fe 系合金を水中に投入した際には、金属カルシウムの水による酸化及び副生 CaO の水和反応によって、複合して焼結塊状の生成混合物の崩壊、すなわち微粉化が進行する。

崩壊によって生成したスラリーを攪拌後、デカンテーションによって、上部のアルカリ金属等の水酸化物を除去し、注水-攪拌-デカンテーションの操作を繰り返すことにより、該水酸化物を得られた合金粉末から除去することができる。また、一部残留した水酸化物は、酢酸あるいは塩酸等の酸を用いて、pH 3~6、好ましくは pH 4~5 の範囲で酸洗浄することによって完全に除去される。このような湿式処理終了後は、例えば水洗後、アルコールあるいはアセトン等の有機溶剤で洗浄、脱水した後、真空乾燥することで、Sm-Fe の合金粉末が製造される。

実施例

15 [実施例 1]

1. 沈殿反応

反応タンクに純水 30 リットルを入れ、その中に 520 g の 97% の H_2SO_4 を加え、484.8 g の Sm_2O_3 を溶解し、25% アンモニア水を加えて pH を中性付近に調整した。この水溶液に 520.0 g の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を加えて完全に溶解し金属溶解液とした。

別のタンクに純水を 12 リットルに 252.4 g の重炭酸アンモニウムと 17.3 g の 25% アンモニア水を混合して、アンモニア性炭酸塩溶解液を調製した。反応タンクを攪拌しながら、金属溶解液中に上記のアンモニア性炭酸塩溶解液を徐々に添加し、全量添加した最終の pH が 8.0 ± 0.5 になるように、アンモニア水を添加した。溶液は、攪拌を止め静置され、生成物が容器底部に沈殿した。このときに得られた沈殿物を一部採って、顕微鏡観察すると、粒のそろった球状の粒子であった。平均粒径が、フィッシャーサブシーブサイザーにより 1.4 μm であると測定された。

2. ろ過洗浄

沈殿生成物は、濾紙上で、上部よりイオン交換水を供給しながら吸引して、洗浄された。ろ液の電気導電率が $50 \mu S/m$ 以下に低下するまで、デカンテーションを続ける。沈殿物ケーキは、洗浄され、吸引濾過して得られ、 $80^{\circ}C$ の乾燥機中で乾燥された。

5 3. 大気焼成

乾燥されたケーキをアルミナのるつぼに入れ、 $1100^{\circ}C$ の大気中で 3 時間焼成する。

4. 粒度調整

10 焼成物を手でほぐした後、ハンマーミルで粉碎する。この金属酸化物粉末の粒子径はフィッシャーサブシープサイザーによる平均粒径は $1 - 3 \mu m$ であった。

5. 水素還元

粉碎粉末を鋼製のトレーに充填し、それを管状炉に入れ、純度 100% の水素を 20 リットル/分で流通させながら $700^{\circ}C$ で 10 時間の熱処理を施した。得られた黒色粉末の酸素濃度は 7.2 wt % であった。

15 6. 還元拡散反応及び窒化反応

前工程で得られた黒色粉末 1000 g と粒状 Ca 350.7 g を混合し、鋼製のトレーに入れてアルゴンガス雰囲気炉にセットする。炉内を真空排気した後、アルゴンガスを通じながら $1000^{\circ}C$ 、 1 時間加熱する。次いで、加熱を止め、引き続いてアルゴンガス中で $450^{\circ}C$ まで冷却し、以後この温度で一定に保持する。その後、炉内を再び真空排気した後、窒素ガスを導入する。大気圧以上の圧力で窒素ガスを通じながら 5 時間加熱した後、加熱を停止し放冷する。

7. 水洗

25 得られた窒化した合金粉末をイオン交換水 5 リットルに投入し、これにより、反応生成物が直ちに崩壊し、合金粉末と Ca 成分との分離が始まる。水中での攪拌、静置、上澄み液の除去を 5 回繰り返し、最後に 2 wt % 酢酸水溶液 5 リットル中で洗浄し、Ca 成分の分離が完了する。これを真空乾燥することで Sm₂Fe₁₇N₃ 合金粉末を得る。

8. 磁気特性の測定

得られた粉末は分散性が良く、電子顕微鏡による観察でも球状の形状を持つも

のであった。粉末の平均粒径はフィッシャーサブシーブサイザー測定で $2.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、平均針状度は83%、平均円形度は87%であった。粉末の磁気特性は $\sigma_r 120\text{ emu/g}$ 、 $iHc 15.8\text{ kOe}$ であった。また粉末に含まれる酸素の濃度は0.25wt%であり、EPMAによる断面観察ではSmとFeの偏析は確認できなかった。またCu-K α を線源とするX線回折によれば主相であるSm-Fe合金の他には何も観察されず、特に純鉄成分である α -Feは痕跡さえ発見できなかった。

[実施例2]

1. 共沈

硝酸サマリウム六水和物Sm(NO_3)₃·6H₂Oを513.4g、硝酸鉄9水和物Fe(NO_3)₃·9H₂Oを3432.3g秤量し、攪拌しながら10リットルのイオン交換水に同時に投入した。完全溶解を確認の後、攪拌を続けながら尿素(NH₂)₂COを2992.5g投入し、さらに、攪拌を続けながら、液温を80°Cまで上昇させた。この時尿素はアンモニアと炭酸ガスに加水分解し金属を含有する物が、均一反応により沈殿した。

2. ろ過洗浄

生成物を濾紙上にとり、濾紙上部よりイオン交換水を供給しながら吸引した。ろ液の比抵抗が $50\text{ }\mu\text{S/m}$ 以下に低下するまで、この操作を続けた。洗浄されたケーキは80°Cの乾燥機中で乾燥した。

3. 大気焼成

乾燥されたケーキは、アルミナのるつぼに入れ、1100°Cの大気中で3時間焼成された。

4. 粒度調製

焼成物を手でほぐした後、ハンマーミルで粉碎する。この粉末の粒子径はフィッシャーサブシーブサイザーで1.3ミクロンであった。

5. 水素還元；予備還元

粉碎粉末は、酸化鉄を予備還元するため、鋼製のトレーに入れ、純度100%の水素が、20リットル/分の流量で、流通している管状炉に配置され、70

0 °Cで10時間の熱処理を施した。この水素還元により得られた粉末の酸素濃度は7. 2 w t %であった。

6. 還元拡散と窒化

前工程で得られた粉末のうち1000 gと粒径6 mm以下の粒状Ca 350. 7 gとは、混合されて、混合粉末は、鋼製のトレーに入れられ。トレーは、不活性ガス雰囲気炉にセットされた。炉内は、真空排気され、アルゴンガスを通じながら1000 °C、1時間加熱して、混合粉末をカルシウムにより還元した。次いで、炉内は、加熱を止め、引き続いてアルゴンガス中で450 °Cまで冷却され、以後この温度で保持された。その後、炉内は、再び真空排気され、窒素ガスが導入され、大気圧以上の圧力で窒素ガスを通じながら5時間加熱して、還元粉末を窒化した。その後、加熱を停止して、粉末は炉内で放冷された。

7. 水洗

得られた生成物は、5リットルのイオン交換水に投入され、これにより、生成物を直ちに崩壊させ、合金粉末とカルシウムを含有する成分とを分離し始めた。この工程では、水の攪拌と静置、上澄み液の除去の工程を数回繰り返し、最後に5リットルの2 w t %酢酸水溶液中で洗浄し、カルシウムを含む成分を分離を完成した。これは、真空乾燥されて、Sm₂Fe₁₇N₃合金の粉末を得た。

8. 磁気性能の測定

得られた粉末は、粒子の分散性が良く、電子顕微鏡による観察でも球状の形状を持つものであった。粉末の平均粒径は、フィッシャーサブシーブサイザーによる測定で、2. 8 μmであった。粉末は、σ_rが140 emu/g、及びiHcが18 kOeの磁気特性を示した。粉末中の酸素の濃度は0. 25 w t %であり、EPMAによる断面観察ではSmとFeの偏析は確認されなかった。またCu-Kαを線源とするX線回折によれば主相であるSm-Fe合金相以外の他の相は何も観察されず、特に金属鉄(α-Fe相)の痕跡すら発見できなかった。

[実施例3]

平均粒径1. 5 μm、純度99. 9%を有する酸化鉄(Fe₂O₃)粉末13. 7 gと、平均粒径1. 0 μm、純度99. 9%を有する酸化サマリウム粉末

(Sm₂O₃) 粉末 34.9 g を水と共に 2 時間ボールミルにより混練した。ここで使用した酸化鉄粉末および酸化サマリウム粉末は実施例 1 のものと同じものである。結果のスラリー脱水して固形分を分離し乾燥した固形分が、サンプルミルで解碎されて混合粉末を得た。得られた混合粉末は軟鋼製のトレーに入れて、
5 炉内で、水素気流中 600 °C で、予備還元された。還元中水素の流量は 2 l / m³ であり、保持時間は 5 時間であった。

還元粉末の酸素分析の結果は、酸化鉄成分の酸素除去率が 89.5 % であることを示した。酸化サマリウムは、この条件下では、水素ガスでは還元されていなかった。還元混合粉末 178 g に粒状の金属カルシウム 44.50 g を加えて充分混合の上、軟鋼製のるつぼを使用して、電気炉内で、実施例 1 と全く同じ工程で、還元処理し、Sm - Fe - N 合金粉末粉末を得た。
10 得られた粉末は、粒子の分散性が良く、電子顕微鏡による観察は、多数の粒子か、球状形状であることを示した。粉末の平均粒径はフィッシャーアブシーブサイザーで 2.0 μm であると測定され、平均針状度は 78 %、平均円形度は 81 % であった。この粉末から、製造されたボンド磁石は、σ_r 102 emu/g 及び iHc 12 kOe の磁気特性を示した。また粉末に含まれる酸素の濃度は 0.15 wt % であり、SEM による粒子の断面観察では Sm と Fe の偏析は確認できなかった。また Cu - Kα を線源とする X 線回折によれば主相である Sm - Fe 合金相以外の他の相は何も観察されず、特に金属鉄 (α - Fe) は痕跡すら見
15 ななかった。
20 得られた粉末は、粒子の分散性が良く、電子顕微鏡による観察によれば、粒子は、角張った。

[比較例 1]

比較のために、溶融法により磁性粉末が製造された。金属 Sm と金属鉄を原子比 2 対 17 の割合で溶解して、溶融物を水冷銅鋸型に注入し Sm₂Fe₁₇ 組成の合金を得た。結果のインゴットはジョークラッシャで粗粉碎され、その後、粉末は、均質化を目的としてアルゴン中 1100 °C で 40 時間加熱され保持された。
25 得られた合金粉末は、鋼球のボールミルにより 2 時間粉碎され、さらに窒素 100 % の雰囲気中で、450 °C で 5 時間の熱処理を施した。得られた粉末は分散性が悪く凝集状態であり、電子顕微鏡による観察によれば、粒子は、角張った

形状を持つものであった。粉末の平均粒径は F S S S による測定で $10 \mu\text{m}$ あり、平均針状度は 64 %、平均円形度は 67 % であった。粉末の磁気特性は残留磁化 σ_r は 85 emu/g、保磁力 I_{HC} は 8.2 kOe であった。また粉末に含まれる酸素の濃度は 0.6 wt % であり、EPMA による断面観察では Sm と Fe の偏析が確認できた。また Cu-K α を線源とする X 線回折によれば α -Fe による明瞭なピークが観察された。

以上述べたように、本発明によれば、合金粉末は、一定の球状粒子形状を有しているため、残留磁化および保磁力ともに顕著な向上が認められる。この理由は、粉碎など機械的応力に頼らずに、単磁区粒子径の微粉が得られるため、磁気特性を大きく左右する表面の歪やクラック、傷などが減少した結果、および球形粒子のため磁場配向が容易になった結果によると考えられる。

また、本発明の合金粒子を用いてボンド磁石等の成形体を作る場合、成形体の残留磁化が向上する。それは、合金粒子を磁場中にて磁化容易方向に整列させて成形を行なう工程において、球状粒子の合金粉末を使用することにより、その整列度合いが大きく向上するからである。

本発明の製造方法は、酸化物を含む原料粉末から、カルシウム還元などの還元拡散法を使用するので、直接に球状の磁性粉末を得ることができ、磁気特性が磁気特性を大きく左右する表面の歪やクラック、傷などを減少させ、球形粒子であるために、磁化の際の結合剤中の磁場配向が容易になる。これにより、磁化や保磁力が高いボンド磁石用の磁性粉末を得ることができる。

本発明の製造方法は、特に、鉄及びサマリウムを含む原料粒子を得るために水中で不溶性の塩又は水酸化物を析出させる共沈法を利用するので、原料粒子は微細であり、合金粉末を構成する元素が原料段階ですでに均質に混合されているので、還元拡散と窒化後の粒子は、粉碎など機械的応力に頼らずに、単磁区粒子径程度の直径を有し、且つ、球状形状が得られる。

通常の溶融法によれば、サマリウムと鉄のインゴットを作りそれを粉碎する合金粉末の製造方法では、均質な合金を得るために数十時間におよぶ熱処理を必要とすることが多いが、沈殿法によれば熱処理時間は長くても 2 時間である。熱処理時間が短くなることで、球状の製品を容易に得ることができる。

沈殿工程で得られる沈殿物粒子の粒子形状は最終製品の合金粉末に継承され、沈殿物粒子の形状をコントロールすることで、粒子形状が整った分散した合金粉末が得られ、その結果、高い磁気性能の磁性材料を得ることができる。産業上の利用可能性

5 本発明の Sm - Fe - N 系合金粉末は、磁石製造業において製造され、その製造方法は磁石製造業において上記合金粉末の製造に使用されて、合金粉末はボンド磁石として所定形状に成形され、電機、通信情報機器、機械の分野において永久磁石として利用されることができる。

請求の範囲

1. Sm-Fe-N系合金粉末であって、合金粉末の平均粒径は0.5～10μmの範囲であり、以下の式の針状度の粒子数平均値で示される平均針状度が75%以上であることを特徴とするSm-Fe-N系磁性粉末。

$$\text{針状度} = (b/a) \times 100\%$$

ここに、aは粒子像の最長径で、bはaに垂直な最大径である。

2. Sm-Fe-N系合金粉末であって、合金粉末の平均粒径は0.5～10μmの範囲であり、以下の式の円形度の粒子数平均値で示される平均円形度が78%以上であることを特徴とするSm-Fe-N系磁性粉末。

$$\text{円形度} = (4\pi S/L^2) \times 100\%$$

ここに、Sは粒子投影面積、Lは粒子像の周長である。

3. 平均粒径が0.6～10μmの範囲であり、平均針状度が80%以上であり、保磁力は12.5kOe以上、残留磁化は100emu/g以上であることを特徴とする請求項1に記載のSm-Fe-N系合金粉末。

4. 平均粒径が0.6～10μmの範囲であり、平均針状度が85%以上であり、保磁力が15kOe以上、残留磁化が125emu/g以上であることを特徴とする請求の範囲1に記載のSm-Fe-N系合金粉末。

5. 平均粒径が0.6～10μmの範囲であり、平均針状度が90%以上であり、保磁力は17kOe以上、残留磁化は130emu/g以上であることを特徴とする請求の範囲1に記載のSm-Fe-N系合金粉末。

6. 平均粒径が0.6～10μmの範囲であり、平均円形度が、80%以上とすることで、保磁力は10.8kOe以上、残留磁化は94emu/g以上であることを特徴とする請求の範囲2に記載のSm-Fe-N系合金粉末。

7. 平均粒径が0.6～10μmの範囲であり、平均円形度が、85%以上とすることで、保磁力は15.5kOe以上、残留磁化は115emu/g以上であることを特徴とする請求の範囲2に記載のSm-Fe-N系合金粉末。

8. 平均粒径が0.6から10μmの範囲であり、平均円形度が、90%以上とすることで、保磁力が18.4kOe以上、残留磁化は140emu/g以上であることを特徴とする請求の範囲2に記載のSm-Fe-N系合金粉末。

9. Sm及びFeを溶解した溶液からSm及びFeを含む沈殿物を共沈させ、該沈殿物を焼成して金属酸化物となし、得られた金属酸化物粉末に金属還元剤を混合して、Sm-Fe合金粉末に還元拡散させ、次いで、窒化してSm-Fe-N系合金粉末を得るSm-Fe-N系合金粉末の製造方法。

5

10. 沈殿物が、シャープな粒度分布と、球状の粒子形状とを有し、粒子中SmとFeとが均質に分布している請求の範囲9に記載のSm-Fe-N系合金粉末の製造方法。

10

11. 上記沈殿物を焼成した金属酸化物を還元性ガス中で300-900°Cの温度範囲で加熱して、鉄酸化物の全部又は一部を金属鉄に予備還元する工程を含み、予備還元した金属酸化物粉末に上記の還元拡散をさせる請求の範囲9に記載のSm-Fe-N系合金粉末の製造方法。

15

12. 平均粒径が5μm未満のSm₂O₃と平均粒径が2μm未満の鉄酸化物からなる混合粉を還元性ガス中で300-900°Cの温度範囲で加熱して、鉄酸化物の全部又は一部を金属鉄に予備還元する工程と、次に、予備還元した粉末に金属Ca又は水素化カルシウムCaHと混合して還元拡散を行う工程とを含むSm-Fe-N系合金粉末の製造方法。

図1

$$\text{針状度} = \frac{b}{a} \times 100 (\%)$$

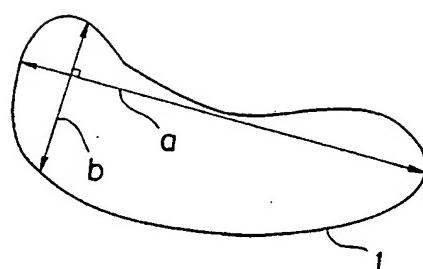


図2

$$\text{円形度} = \frac{4 \cdot \pi \cdot S}{L^2} \times 100 (\%)$$

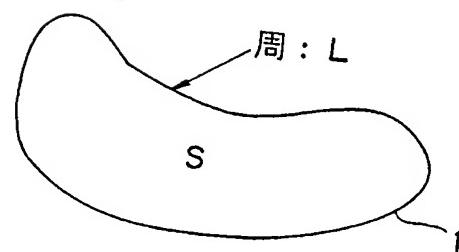


図3

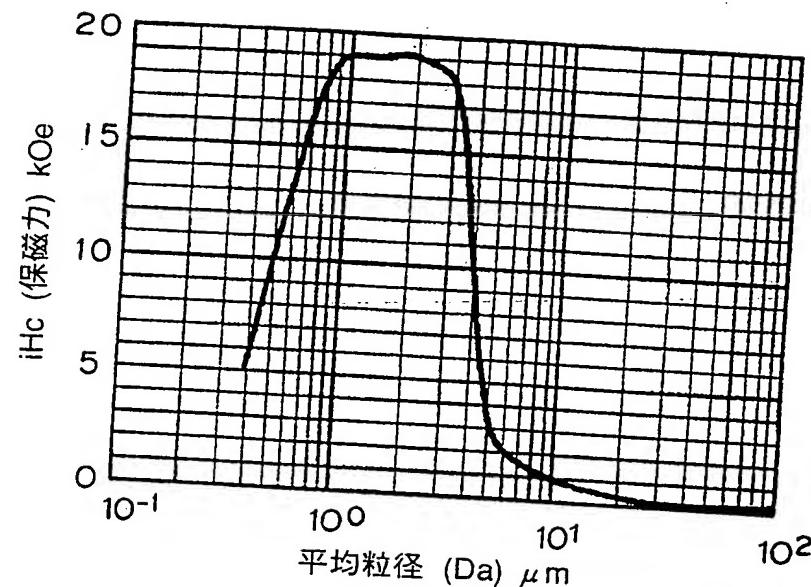


図4

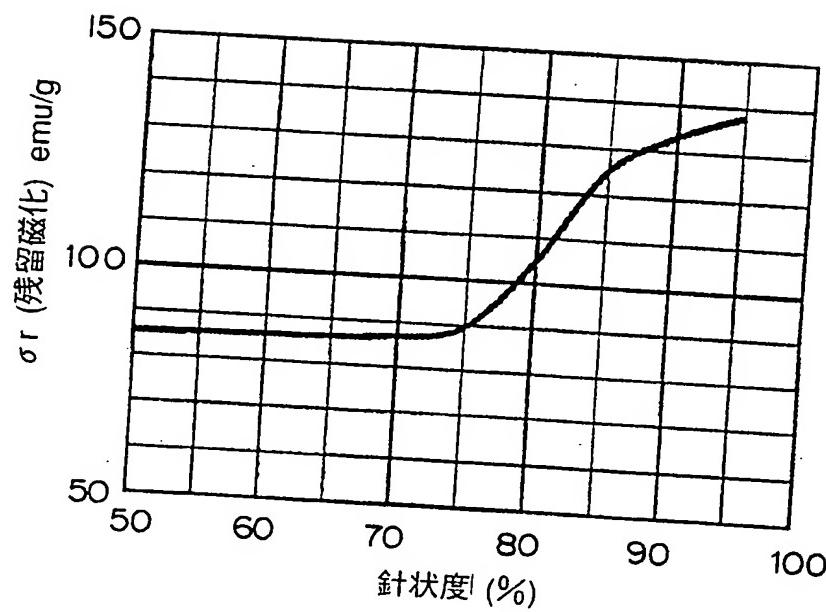


図5

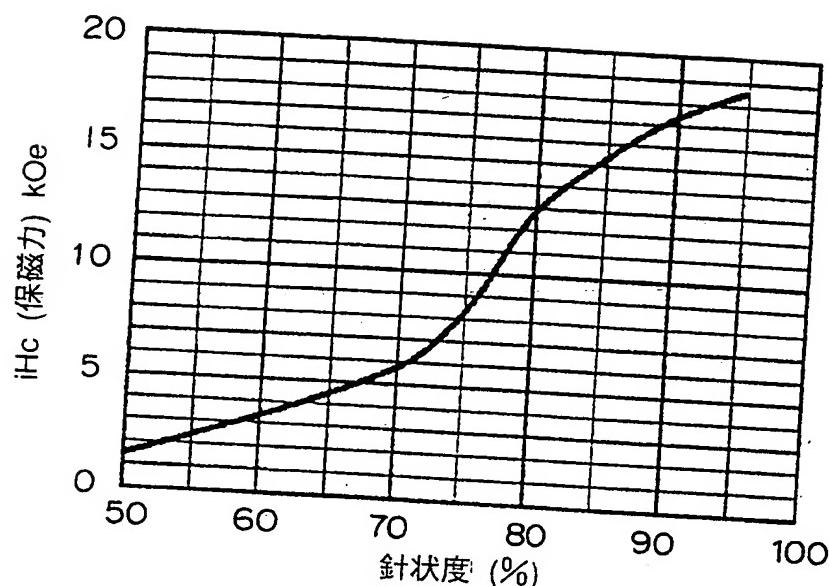


図6

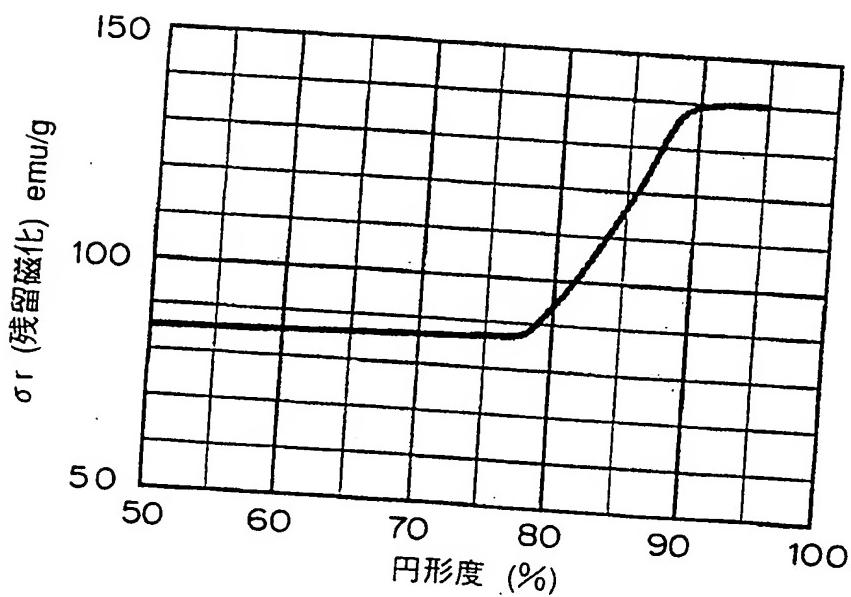
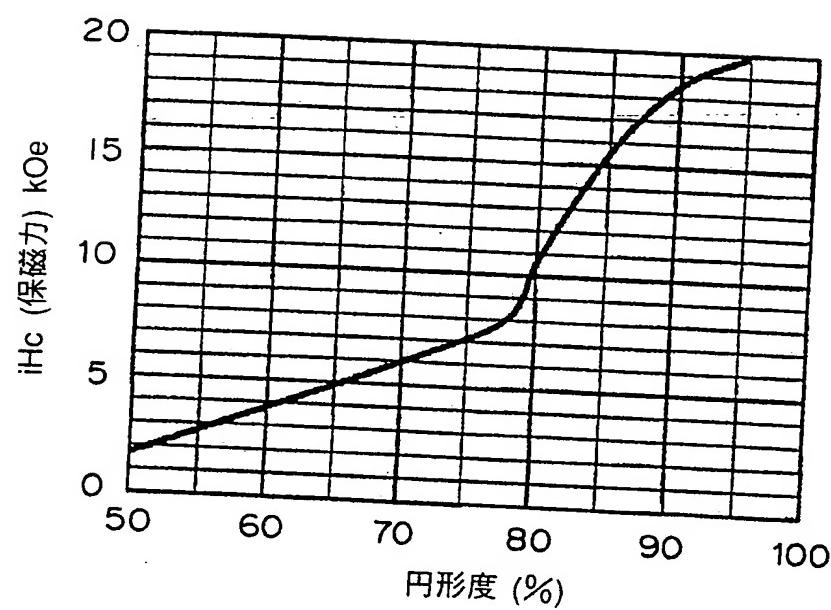


図7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/05846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B22F1/00, 9/20, H01F1/059

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ B22F1/00, 9/20, H01F1/053-1/06, C22C1/04, 33/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-151127, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 31 May, 1994 (31. 05. 94), Claims ; Par. Nos. [0031], [0035] ; Fig. 6 (Family: none)	1-2
Y	JP, 6-346101, A (Rhone Poulenc Speciality Chemicals Co.), 20 December, 1994 (20. 12. 94), Claims & EP, 626703, A3 & US, 5474623, A	3-8
A	JP, 5-315174, A (Seiko Epson Corp.), 26 November, 1993 (26. 11. 93), Claims (Family: none)	9-12
Y	JP, 6-212342, A (Goldschmidt AG. TH), 2 August, 1994 (02. 08. 94), Claims & DE, 4237346, A	1-2
A	JP, 8-188803, A (NOK Corp.), 23 July, 1996 (23. 07. 96), Claims (Family: none)	3-8
Y	JP, 6-212342, A (Goldschmidt AG. TH), 2 August, 1994 (02. 08. 94), Claims & DE, 4237346, A	9-10
A	JP, 8-188803, A (NOK Corp.), 23 July, 1996 (23. 07. 96), Claims (Family: none)	11-12
Y	JP, 6-212342, A (Goldschmidt AG. TH), 2 August, 1994 (02. 08. 94), Claims & DE, 4237346, A	9-10
A	JP, 8-188803, A (NOK Corp.), 23 July, 1996 (23. 07. 96), Claims (Family: none)	11-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 29 March, 1999 (29. 03. 99)	Date of mailing of the international search report 6 April, 1999 (06. 04. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/05846

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C 16 B 22 F 1/00, 9/20
 H 01 F 1/059

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C 16 B 22 F 1/00, 9/20
 H 01 F 1/053 - 1/06
 C 22 C 1/04, 33/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 6-151127, A (住友金属工業株式会社), 31. 5月. 1994 (31. 05. 94), 特許請求の範囲, 段落0031, 0035, 図6 (ファミリーなし)	1-2
Y A	J P, 6-346101, A (ローヌープラン スペシャリティー ケミカルズ カンパニー), 20. 12月. 1994 (20. 12. 94), 特許請求の範囲 & EP, 626703, A3 & U S, 5474623, A	3-8 9-12
Y A	J P, 5-315174, A (セイコーエプソン株式会社), 26. 11月. 1993 (26. 11. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2 3-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 03. 99

国際調査報告の発送日

06.04.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

北村 明弘

4K 8019



電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/05846

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 6-212342, A (テー ハー ゴルトシュミット アクチエングゼルシャフト), 2. 8月. 1994 (02. 08. 94), 特許請求の範囲 & DE, 4237346, A	9-10 11-12
Y A	JP, 8-188803, A (エヌオーケー株式会社), 23. 7月. 1996 (23. 07. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	9-10 11-12